

N^o D'ORDRE

8

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(CHIMIE INDUSTRIELLE)

PAR

JEAN-J. RADULESCO

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA VITESSE DE NITRIFICATION DE LA CELLULOSE
ET DE SES DÉRIVÉS HYDRO ET OXY ET LA NITRIFICATION MAXIMUM DE LA
CELLULOSE EN VUE DE LEURS APPLICATIONS INDUSTRIELLES.

2^e THÈSE. — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 novembre 1908, devant la Commission d'examen.

MM. Léo VIGNON, *Président.*
COUTURIER, } *Examineurs.*
MEUNIER, }

LYON

IMPRIMERIE PAUL LEGENDRE ET C^{ie}

14, rue Bellecordière, 14

1908

N^o D'ORDRE

8

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(CHIMIE INDUSTRIELLE)

PAR

JEAN-J. RADULESCO

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA VITESSE DE NITRIFICATION DE LA CELLULOSE
ET DE SES DÉRIVÉS HYDRO ET OXY ET LA NITRIFICATION MAXIMUM DE LA
CELLULOSE EN VUE DE LEURS APPLICATIONS INDUSTRIELLES.

2^e THÈSE. — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 novembre 1908, devant la Commission d'examen.



MM. LÉO VIGNON, *Président.*
COUTURIER, } *Examineurs.*
MEUNIER, }

LYON

IMPRIMERIE PAUL LEGENDRE ET C^{ie}

14, rue Bellecordière, 14

1908

UNIVERSITÉ DE LYON

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET,  I. 
Correspondant de l'Institut.

Assesseur

M. VIGNON,  I. 

Professeur honoraire

M. LAFON,  I. 

Professeurs

MM. ANDRÉ, O.  I. ..... *Astronomie physique.*
Correspondant de l'Institut et du Bureau des Longitudes.

BARBIER, O.  I. ..... *Chimie générale.*

GOUY,  I. ..... *Physique.*
Correspondant de l'Institut.

GÉRARD,  I.  ..... *Botanique.*

DUBOIS,  I. ..... *Physiologie générale et comparée.*

DEPÉRET,  I. ..... *Géologie.*
Correspondant de l'Institut.

KOEHLER, I. ..... *Zoologie.*

OFFRET, I. ..... *Minéralogie théorique et appliquée.*

VIGNON,  I. ..... *Chimie appliquée à l'industrie et à l'agriculture.*

FLAMME, I. ..... *Mathématiques appliquées.*

VESSIOT, I. ..... *Mathématiques pures.*

LE VAVASSEUR, I. ..... *Calcul différentiel et intégral.*

Professeurs adjoints

MM. VAUTIER, I. ..... *Physique.*

RIGOLLOT, I. ..... *Physique industrielle.*

COUTURIER, I. ..... *Chimie appliquée.*

GRIGNARD, A. ..... *Chimie générale.*

Professeur adjoint honoraire

M. AUTONNE,  I.  , Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées à Châteauroux.

Chargés de cours et Maîtres de conférences

MM. RICHE, I. ..... *Géologie.*

COUVREUR, I. ..... *Physiologie.*

RAY, I. ..... *Botanique.*

BÉNARD, I. ..... *Physique.*

CHANTRE,  I.  ..... *Anthropologie.*

VANEY, A. ..... *Zoologie.*

MERLIN..... *Astronomie.*

MEUNIER A. ..... *Technologie des industries chimiques*

CONTE, A. ..... *Zoologie appliquée et Zootechnie.*

BEAUVERIE, A. ..... *Botanique agricole.*

ROMAN, A. ..... *Géologie et minéralogie agricole.*

CHIFFLOT, I. ..... *Géographie, Botanique.*

WIERNBERGER, A. ..... *Mathématiques générales.*

Secrétaire

M. BAYLE, I. 

PREMIÈRE THÈSE

Recherches sur la vitesse de nitrification de la Cellulose et de ses dérivés
Hydro et Oxy et la nitrification maximum de la Cellulose, en vue
de leurs applications industrielles ⁽¹⁾

INTRODUCTION

Nous avons commencé par un exposé historique de la nitrification de la cellulose pour montrer l'état actuel de la question.

En ce qui concerne notre travail, il se compose de deux parties bien distinctes :

1. Des essais dans lesquels nous avons fait varier, dans les mêmes conditions de bain acide, température et matière première, la durée de nitrification, pour pouvoir déterminer la vitesse de la réaction.

2. Des essais pour obtenir le maximum théorique de nitrification de la cellulose.

(1) Ce travail a été exécuté dans le laboratoire de la Poudrerie de l'Armée Roumaine, de Dudești, près Bucarest.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

HISTORIQUE

I

C'est Braconnot, chimiste français, en 1832, à Nancy, le premier qui remarqua que, si l'on traitait à chaud, l'amidon, les fibres de bois et les autres corps qui répondent à la formule générale — $(C^6 H^{10} O^5)^n$ — par l'acide nitrique, ceux-ci s'y dissolvaient presque entièrement, d'où, à l'aide de l'eau on pouvait précipiter une matière blanche pulvérulente, facilement inflammable, excessivement combustible, qui jouissait des mêmes propriétés que l'amidon nitré. Il donna aux corps ainsi obtenus le nom générique de *Xyloïdines*.

Pelouze, en 1838, reprit ces expériences et étendit ses recherches au coton, au papier et aux substances végétales en général, opérant toujours à froid. Il fut suivi par le célèbre Dumas qui recommanda de confectionner des cartouches avec du papier nitré qu'il appela *nitramidine* et qu'il obtenait à l'aide du papier et de l'acide nitrique. Sur la découverte de ces nouveaux corps il

écrivait : « Cette invention, dont on n'avait alors qu'une idée confuse, me paraît sérieuse et se rattache très probablement à l'histoire de la xyloïdine, découverte par M. Braconnot et si bien étudiée par notre confrère M. Pelouse ».

Ces essais préliminaires restèrent sans résultats pratiques jusqu'à ce que Schoenbein eût réussi à découvrir, en 1845, le moyen de fabriquer le coton-poudre en traitant le coton par un mélange d'acides nitrique et sulfurique concentrés. On donna au produit ainsi obtenu les noms de *pyroxyline* ou de *pyroxyle*.

Il est certain que c'est Schoenbein qui eut, le premier, l'ingénieuse idée, d'employer le nouveau corps comme explosif ; d'ailleurs Pelouze (1), dit : « J'avais même prévu qu'une propriété aussi remarquable ne pourrait pas rester longtemps sans application ; mais, je dois me hâter de le dire, je n'avais pas pensé un seul instant à l'employer dans les armes au lieu de poudre. C'est à M. Schoenbein que le mérite de cette application revient tout entier ».

En poursuivant ses travaux, un an plus tard, Schoenbein découvre que le coton-poudre obtenu était en partie ou totalement soluble dans un mélange d'éther-alcool. Il appela la solution éther à coller. Le nom de *collodion*, se trouve employé pour la première fois, en 1848, dans l'Encyclopédie Américaine (t. V., p. 78) par le Dr. A. A. Gould, dénomination qui dérive du mot français *colle*.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 810.

En 1850, Gustave le Gray montre, dans sa brochure que les photographes ont remplacé, suivant les conseils de MM. de Brébisson et Bingham, l'albumine par le collodion pour le tirage des épreuves négatives.

Un grand nombre de procédés (1) ont été successivement et en très peu de temps publiés pour l'obtention de la pyroxiline (2). Ils reviennent tous à immerger le coton à froid ou à une douce température, soit dans l'acide nitrique fumant, soit dans les mélanges d'acide nitrique fumant, d'acide sulfurique et d'eau, ou de salpêtre et d'acide sulfurique. L'emploi de l'acide sulfurique, proposé par Knop et Schoenbein est avantageux en pratique mais il ne modifie pas le sens de la réaction.

Une certaine incertitude a d'abord régné sur la composition du pyroxyde; elle tenait en grande partie à ce qu'en variant les conditions on arrive à produire plusieurs composés distincts par leur composition et leurs propriétés. Ces produits variés ont, du reste, une constitution analogue, et peuvent souvent se former simultanément.

Suivant les conditions de la préparation, la cellulose nitrée varie dans sa composition et ses propriétés. Il importe donc, dans le mode opératoire, de bien fixer la nature du produit que l'on veut obtenir. Pour le *fulmicoton* ou *coton-poudre* devant servir comme force balistique dans les armes à feu et l'explosion des mines, on cher-

(1) Wurtz : *Dict. de Ch.*, t. I, 2^e partie, C. G., p. 781.

(2) Bottger et Otto : *Journ. für prakt. Chemie*, t. XI, p. 193.

— Knop : *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 808; — Schoenbein, etc.

chera toujours à atteindre le maximum de nitrification, en se servant d'un mélange en proportions convenables d'acide nitrique et sulfurique.

Les études les plus approfondies ont été effectuées en Autriche, sous les auspices du général de Lenk, études qui aboutirent aux précautions suivantes pour l'obtention d'un produit bien homogène :

Le coton doit être bien nettoyé et bien séché avant toute immersion. On fait usage des acides les plus concentrés que fournit le commerce. Après une première immersion dans le mélange acide, on en fait une seconde dans un liquide neuf ; cette seconde immersion, beaucoup plus longue que la première, doit durer quarante huit heures, afin que la nitrification, qui est presque instantanée pour les couches extrêmes, puisse se propager également dans toute la masse. Le produit est ensuite lavé dans un cours d'eau, durant plusieurs semaines ; on peut, au besoin, achever le lavage dans une eau alcaline. Afin de rendre la poudre-coton moins explosive et aussi pour saturer les dernières traces d'acide libre on l'imprègne d'une solution faible de silicate de soude, en utilisant la force centrifuge d'un hydro-extracteur.

Par la dessiccation au contact de l'air, il se forme un peu de carbonate de soude et de silice. On élimine le premier par un nouveau lavage, tandis que la silice reste adhérente aux fibres. On diminue les dangers d'explosion résultant d'une forte friction, en faisant suivre le traitement au silicate de soude d'un lavage en eau de savon, suivi d'une dessiccation.

L'acide azotique employé doit avoir une densité de 1.500 à 1.515 ; l'acide sulfurique à 66° B. du commerce

est suffisant. On emploie avec le plus d'avantage un mélange de 3 volumes d'acide azotique et 5 volumes d'acide sulfurique. L'emploi de l'acide sulfurique est avantageux en ce qu'il permet de faire usage d'un acide azotique un peu moins concentré que celui qui serait nécessaire si l'on faisait intervenir ce dernier seul ; il absorbe l'eau, fournie pendant la réaction et, par conséquent, empêche le bain de s'altérer trop vite par dilution ; mais il est surtout actif en absorbant les vapeurs nitreuses contenues dans l'acide, vapeurs qui tendent à dissoudre la cellulose.

Le bain doit être froid avant l'immersion et maintenu à une température assez basse ; aussi convient-il de n'ajouter la cellulose que peu à peu. 100 p. de matière cellulosique donnent en moyenne 175 p. de pyroxyline.

Ce procédé, que l'on avait appliqué à la fabrique de M. Hall, à Faversham, dut être rapidement abandonné à cause d'un accident grave.

En Autriche, comme en Angleterre et ailleurs, la nitrocellulose tomba en discrédit à cause de sa nature instable, qui se manifeste par plusieurs désastres.

C'est à Sir Frederick Abel, en 1865, qu'était réservé le mérite de trouver le procédé actuel de fabrication. Il constata que l'instabilité de la nitro-cellulose était due à l'existence de produits accessoires provenant de la nitrification de substances résineuses ou grasses préexistant dans les fibres du coton ; il fit ressortir aussi la nécessité de ne procéder à la nitrification qu'après avoir divisé la cellulose en fragments réduits. La méthode de fabrication qu'il a proposée n'a pas été modifiée, quant au principe ; les appareils employés ont, seuls, subi des perfectionnements notables.

II

La cellulose, associée à plus ou moins de matières peu connues, appelées *matières incrustantes*, constitue la paroi des cellules, des vaisseaux et des fibres végétales. Ce même principe immédiat se retrouve comme partie constituante de l'enveloppe et des muscles des animaux appartenant aux derniers degrés de l'échelle zoologique. Suivant son origine, elle présente dans ses propriétés des divergences qui rendent probable l'existence de différentes variétés de cellulose. Ainsi, on connaît quatre isomères : *la cellulose véritable*, *la vasculose*, *la fibrose* et *la paracellulose* (1).

Le cellulose véritable, retirée des fibres textiles ou préparée au moyen de la ouate, est caractérisée par son indifférence vis-à-vis des dissolvants usuels et sa solubilité dans le réactif de Schweitzer, pendant que ces trois isomères sont insolubles dans cette liqueur (2).

On peut obtenir la cellulose à l'état de pureté au moyen du vieux linge, du papier à filtrer, de la ouate, qui représentent déjà un produit à peu près pur. On part d'un de ces corps qu'on traite successivement par l'éther, l'alcool et l'eau ; des dissolutions étendues de potasse ou de soude caustique, l'acide chlorhydrique dilué, puis par l'acide fluorhydrique qui dissout la silice. La cellulose résiste à l'action de ces divers dissolvants qui

(1) Frémy : Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. XLVIII, p. 202.

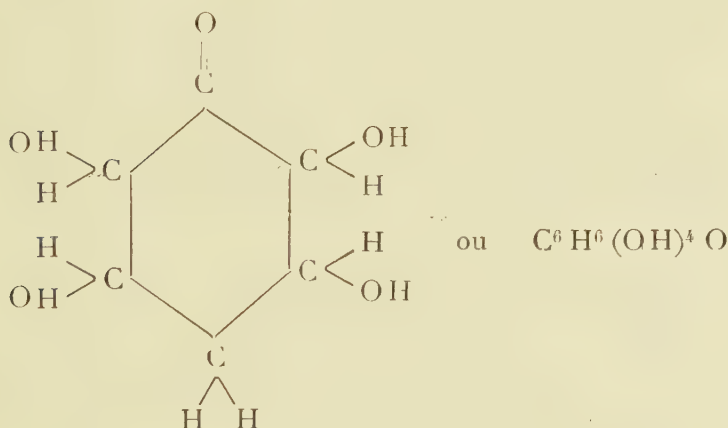
(2) *Dingler's polytech. Journ.*, T. CXLVI, p. 361.

la débarrassent des substances étrangères : matières grasses, minérales, etc., qui l'accompagnent.

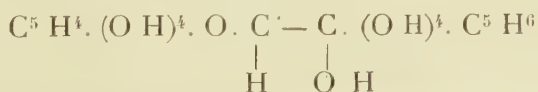
Schultze (1), indique, comme moyen de séparer la cellulose du ligneux et autres substances étrangères un mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique convenablement étendu (3 p. $\text{KClO}_3 + 20 \text{ p. HNO}_3$). Cette liqueur modifie le ligneux et le rend soluble dans l'eau, l'alcool et les alcalis.

La formule brute de la cellulose est $(\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_5)_n$.

Cross et Bevan croyaient pouvoir représenter une simple molécule de cellulose par la formule de constitution :



La polymérisation de la molécule, $(\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_5)_2$ par ex., peut s'exprimer par la formule :



(1) *Chem. central.*, 1857, p. 3211

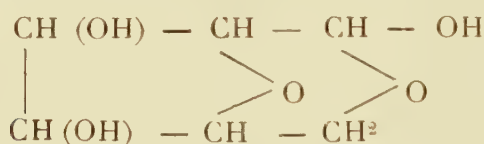
de cette manière un atome d'hydrogène du groupe CH^2 d'une molécule a passé au groupe CO de l'autre.

Bumbke et Wolfenstein (1), admettent pour formule moléculaire $(\text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}^5)^{42}$.

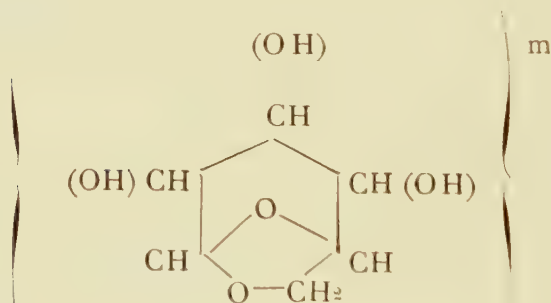
Nestukoff (2), donne pour la cellulose du papier-filtre suédois la formule moléculaire $(\text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}^5)^{40}$.

Skraup admet $(\text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}^5)^{34}$ (3).

Green ne trouve pas juste d'exprimer la constitution de la cellulose par un multiple de $\text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}^5$; il le considère comme un hydrate de glucose et admet la formule de constitution :



M. Léo Vignon (4) propose comme formule de constitution de la cellulose :



(1) *Berichte* XXXII, p. 2493.

(2) *Berichte* XXXIII, p. 2241.

(3) *Monatsh, f. Chemie* XXVI p. 1415.

(4) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXVII, p. 872.

Ce schéma permettant de concevoir facilement un nombre m de groupes élémentaires $C^6 H^{10} O^5$ réunis entre eux.

La cellulose est une substance blanche, insoluble dans les dissolvants neutres, les alcalis et les acides étendus, soluble dans la liqueur cupro-ammoniacale de Schweizer, d'où elle est précipitée par l'acide chlorhydrique, les sels alcalins, l'alcool, etc., sous forme d'une masse gélatineuse qui, après lavage et dessiccation, forme une poudre blanche amorphe.

M. Léo Vignon (1) opérant à la température ordinaire $18^{\circ}C.$, à l'aide de la balance hydrostatique, en substituant à l'eau un liquide chimiquement neutre, mouillant bien les textiles — *la benzine* — par l'action du vide ou d'une pression très réduite, pour éliminer les gaz condensés, a pu déterminer le poids spécifique du coton. Il opérait sur un poids de bourre ou de fil — renfermant leur proportion normale d'humidité — poids compris entre 0,g.5 et 0,g.6, sous une pression réduite, correspondant à $H = 0^m 050$ de mercure, s'exerçant pendant 5 à 10 minutes. Dans ces conditions il a obtenu les résultats suivants :

	Poids spécifique
	—
Coton en bourre.....	1,50
— fil.....	1,51

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXIV, p. 424.

Sa composition élémentaire répond, d'après M. Léo Vignon (1) et MM. Berl et Klaye (2) aux chiffres suivants :

Calculé				
pour $C^6H^{10}O^5$				
	Léo Vignon	Berl et Klaye		
C...	44,42	44,44	44,37	pour 100
H...	6,23	6,17	6,36	» »
O...	49,35	49,39	49,27	» »

La cellulose se comporte vis-à-vis de certains acides (nitrique et acétique) comme un alcool polyatomique. Schutzenberger (3) obtient la cellulose acétique en chauffant du coton ou du papier à filtrer avec l'acide acétique anhydre, en excès. La formation de l'éther triacétique $C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5$ prouve que la cellulose renferme des groupes OH alcooliques.

MM. Léo Vignon et F. Gerin (4), ont étudié les dérivés acétylés de la cellulose pour déterminer les fonctions alcooliques de la molécule cellulosique. Ils ont acétylé la cellulose par l'anhydride acétique et le chlorure de zinc et, comparativement, par l'acide acétique et le chlorure de zinc.

Ils ont obtenu deux produits :

I par $(CH^3.CO)^2O$, $ZnCl^2$, rendement.	25	pour 100
II par $CH^3.CO^2H$, $ZnCl^2$	—	26 — 100

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXV, p. 448.

(2) *Zeitschrift f. d. gesamte Schiess und Sprengs.*, 1907, N° 28, p. 382.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* T. LXI, p. 485.

(4) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. CXXXI, p. 588.

On les a soumis à l'analyse centésimale et au dosage de l'acide acétique qu'ils contenaient, par saponification avec la soude à 50 pour 100 et distillation sur l'acide phosphorique. Voici les résultats :

	Analyse centésimale		Saponification
	C p. 100	H p. 100	CH ³ CO ² H p. 100
Produit I....	50,00	5,63	72,30
— II....	49,86	5,57	71,40

D'autre part, les nombres théoriques correspondant aux divers dérivés acétylés de la cellulose sont :

	CH ³ CO ² H		
	C p.100	H p.100	p.100
Cellulose : C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	44,44	6,17	
Cellulose monoacétylée : C ⁶ H ⁶ O			
(OH) ³ CO ² CH ³	47,05	5,88	
Cellulose diacétylée : C ⁶ H ⁶ O			
(OH) ² (CO ² CH ³) ²	48,77	5,69	
Cellulose triacétylée : C ⁶ H ⁶ O			
(OH) (CO ² CH ³) ³	50,00	5,55	62,50
Cellulose tétraacétylée : C ⁶ H ⁶ O			
(CO ² CH ³) ⁴	50,90	5,45	72,50
Cellulose pentaacétylée : C ⁶ H ³			
(CO ² CH ³) ⁵	51,00	5,37	80,60

Les produits I et II sont à peu près identiques ; d'après les analyses centésimales, ils se placent vers le dérivé triacétylé ; par les dosages d'acide acétique ils seraient classés, au contraire, entre le tri et le tétraacétylé, et très près de ce dernier.

L'acide sulfurique concentré et froid gonfle la cellulose et la transforme en une masse épaisse et visqueuse. Au contact de l'eau, celle-ci laisse précipiter des flocons blancs d'une substance appelée *amylloïde*, ayant la même composition que l'amidon et colorable en bleu, comme ce dernier, par l'eau d'iode. Une action plus prolongée de l'acide sulfurique donne naissance à la dextrine; en ajoutant de l'eau et en faisant bouillir on obtient de la glucose.

L'acide chlorhydrique est sans action sur la cellulose. Modérément chauffée en présence du gaz chlorhydrique humide, elle fixe une molécule d'eau et se transforme en une substance friable l'*hydrocellulose* (1).

Ost (2) obtient l'hydrocellulose en trempant la cellulose dans une solution à 3 p. 100 d'acide sulfurique, en séchant et puis en chauffant à 70° en vase clos pendant 3 heures. L'hydrocellulose répond à la formule $3\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5 + \text{H}^2\text{O}$.

Bumcke et Wolffenstein (3) obtiennent en faisant digérer, pendant 30 jours, de la cellulose dans de l'eau oxygénée, un *hydra-cellulose*, qui correspond à $6\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5 + \text{H}^2\text{O}$.

Si on traite la cellulose par une solution de KMnO^4 (4), ou par un mélange de brome et CaCO^3 (5), ou par une

(1) Aimé Girard, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXIX, p. 170.

(2) *Z. f. angew. Chem.*, t. XIX, p. 994.

(3) *Berichte*, t. XXXII, p. 2493.

(4) Nastukoff : *Berichte*, t. XXXIV, p. 719.

(5) Faber et Tollens : *Berichte*, t. XXXII, p. 2589.

solution de $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$ (1), ou par l'acide nitrique (2), ou par une solution de KClO_3 et HCl (3), ou enfin par une solution de CaOCl_2 (4) on obtient de l'*oxycellulose*. Elle répond à la formule générale : $n \text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5 + \text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^6$; n étant fonction de la manière dont l'*oxycellulose* est préparée.

M. Léo Vignon (5) a étudié, au point de vue chimique, la cellulose du coton, la cellulose mercerisée, la cellulose dissoute dans le réactif de Schweitzer — précipitée par les acides — et l'hydrocellulose. Il a déterminé leurs propriétés réductrices par rapport à la liqueur cupropotassique, leur vitesse de saccharification et leur chaleur de combustion.

Aucune de ces substances ne réduit la liqueur cupropotassique. En particulier, la cellulose soumise à l'action de la lessive de soude froide, pendant 24 heures, ne possède aucun pouvoir réducteur.

La saccharification était faite en traitant par l'acide chlorhydrique en présence de l'eau distillée, au bain-marie bouillant, pendant 6 heures. Il a opéré comparativement avec de l'amidon et de l'*oxycellulose*; après

(1) Berl et Klage : *Z. f. d. ges. Schiess und Sprengs toffwesen* 1907, n° 20, p. 382.

(2) Cross et Bevan : *Chem. News.*, t. XLVI, p. 63, et Faber et Tollens : *Berichte*, t. XXXII, p. 2589.

(3) L. Vignon : *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXV, p. 448.

(4) Witz : *Bull. soc. ind. de Rouen*, 1883, p. 416, et Nastukoff, *Bull. soc. ind. de Mulhouse*, 1892, p. 493, *Berichte*, t. XXXIII, p. 2237, *Berichte*, t. XXXIV, p. 719.

(5) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXXI, p. 708.

saccharification, toutes les liqueurs étaient incolores, sauf celle de l'oxycellulose, qui avait légèrement jauni.

		Glucose	
100g	de coton purifié.....	ont donné	3g 29
«	d'hydrocellulose.....	—	9 70
«	de cellulose mercerisée avec NaOH 30°B.....	—	4 39
«	de cellulose mercerisée avec Na OH 40°B.....	—	3 51
«	de cellulose précipitée de la liqueur de Schweitzer.....	—	4 39
«	d'oxycellulose.....	—	14 70
«	d'amidon.....	—	98 60

Les chaleurs de combustion déterminées à la bombe calorimétrique, pour un gramme de matière, ont été :

Cellulose de coton (séchée à 110°).....	4223	calories
Hydrocellulose (séchée dans le vide, sur l'acide sulfurique).....	4006	»
Cellulose mercerisée.....	3980	»
Cellulose précipitée.....	3982	»

On peut conclure de ces nombres que les alcalis concentrés à froid, tels qu'ils sont employés dans l'opération du mercerisage, hydratent et, probablement, dépolymérisent la cellulose sans lui conférer de fonctions chimiques nouvelles, qu'il en est de même des acides étendus agissant dans les conditions de formation de l'hydrocellulose de Girard.

L'oxycellulose, découverte par Witz dans l'action du chlorure de chaux sur le coton, pendant les opérations

du blanchiment, a été étudiée par M. Léo Vignon (1). Il fait intervenir divers oxydants dilués dans l'eau dans la proportion de 1,5 du poids de la cellulose, à froid et à chaud. L'acide nitrique à froid oxyde sans amener de perte de structure des filaments; leur poids diminue de 1,5 à 2,5 pour 100; à chaud, la perte de poids varie de 5,5 à 14 pour 100; la structure est détruite. Le bichromate de potassium, le permanganate de potassium fournissent des produits d'oxydation difficiles à purifier. Le chlorure de chaux donne des produits très blancs, mais son oxydation est difficile à régler; de tous les oxydants, c'est le mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium qui a fourni les meilleurs résultats.

Vue au microscope, cette oxycellulose est formée de filaments très courts. Elle jaunit à 100°, elle est insoluble dans les réactions neutres. Elle se colore en bleu par l'iode et l'acide sulfurique : la coloration est plus rapide et plus franche qu'avec la cellulose.

Pour la composition centésimale de l'oxycellulose, M. Léo Vignon trouve :

C...	43,55	H...	6,03	O...	50,42
------	-------	------	------	------	-------

Il a mesuré aussi la chaleur dégagée par l'immersion de la cellulose et de l'oxycellulose dans une solution de potasse, et il a trouvé :

Cellulose.....	0,74 cal. pour 100 gr.
Oxycellulose.....	1,30 cal. »

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXV, p. 448.

Le caractère acide a donc augmenté.

L'oxycellulose, traitée par une solution aqueuse de potasse, fournit une liqueur jaune d'or. Cette solution réduit la liqueur de Fehling; acidifiée par l'acide chlorhydrique, elle se décolore et donne un précipité blanc. Par épuisement avec de la potasse à 30° B., l'oxycellulose perd 39 pour 100 de son poids. Le précipité donné par les acides est de 8 à 9 pour 100 du poids de la cellulose. Voici les chaleurs de combustion de ces différents produits :

Oxycellulose.....	4133 calories
— épuisé par la potasse..	4201 —
Précipité par les acides.....	3929 —

L'oxycellulose réduit énergiquement la liqueur de Fehling; il en est de même de la liqueur jaune provenant de l'épuisement par la potasse. L'oxycellulose, épuisée par la potasse à chaud, ne réduit plus.

Le réactif de Schiff (fuchsine et acide sulfureux), préparé suivant Villiers et Fayolle, donne avec l'oxycellulose, une coloration violette intense. Elle possède donc des fonctions aldéhydiques.

La formation du furfurol par la cellulose et ses dérivés oxy et hydro, a été démontrée par M. Léo Vignon (1). En prenant comme point de départ, de la cellulose provenant du coton dans les conditions indiquées (2), des

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXXVI, p. 1355.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXV, p. 448.

poids égaux ont été soumis respectivement à des actions acides (1), oxydantes (2), et réductrices (3) :

	1	2	3
Coton pur...	10 gr.	10 gr.	10 gr.
H ² O.....	1000 c.c.	1000 c.c.	1000 c.c.
HCl, 22°B..	65 c.c.	65 c.c.	65 c.c.
KCl O ³	»	80 gr.	»
Sn Cl ²	»	»	50 gr.

Traitement maintenu pendant une heure à l'ébullition. On a obtenu en 1 de l'*hydrocellulose* (cellulose hydraté) de Girard, le coton ayant perdu la majeure partie de sa structure, en 2 de l'*oxycellulose* en poudre très blanche, en 3 un produit semblable à 1.

Ces trois celluloses modifiées, ont été soumises, et comparativement, à de l'amidon, du coton blanchi au chlore, de l'oxycellulose obtenue par oxydation de la cellulose par l'acide chromique, à l'action de l'acide chlorhydrique de densité 1,06, à l'ébullition, pour déterminer la formation du furfurol (procédé de Töllens). On a obtenu les résultats suivants :

Matières premières	Furfurol pour 100
Hydrocellulose (1).....	0,854
Oxycellulose (2).....	2,113
Cellulose réduite (3).....	0,860
Amidon	0,800
Coton blanchi.....	1,800
Oxycellulose chromique.....	3,500

On a étudié ensuite la formation du furfurol à partir

des produits de dédoublement de l'oxycellulose par la potasse.

Deux échantillons d'oxycellulose ont été préparés, par oxydation avec le chlorate de potassium et par l'oxydation avec acide chromique.

Chaque échantillon a été traité par KOH à 20° B., à la température ordinaire, pendant cinq heures.

L'oxycellulose I donne une liqueur jaune d'or.
 » II » » » brune.

Toutes les deux fournissent un résidu insoluble constitué par des poudres grises. Par saturation des solutions potassiques au moyen de l'acide chlorhydrique, on obtient d'abondants précipités gélatineux blancs, de sorte que, on a obtenu par l'action de la potasse sur les oxycelluloses I et II :

	I KClO ³	II K ² Cr ² O ⁷
1. Insoluble.....	16g 20	11g 16
2. Précipité de la solution potassique	2 45	1 42
3. Dissous dans la solution potassique neutralisée.....	6 35	12 42
	25 00	25 00

La molécule cellulosique, oxydée, devient facilement décomposable par la potasse, la majeure partie, insoluble dans ce réactif, a tous les caractères de la cellulose initiale (chaleur de combustion, formation du furfurol).

La partie dissoute, plus complexe, réductrice, aldéhydique, contient une substance précipitable par les acides

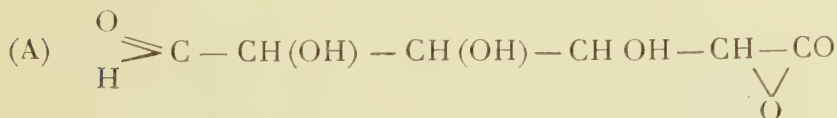
qui donne des proportions de furfurol relativement considérables.

En récapitulant les conclusions des expériences de M. Léo Vignon (1), relatives à la cellulose et à l'oxycellulose, on trouve :

	Cellulose	Oxycellulose
Résistance à la potasse.....	Grande	Très faible
Réduction par la liqueur de Fehling.....	Nulle	Très forte
Réaction de Schiff (fuchsine-acide sulfureux).....	Nulle	Très forte
Chaleur de combustion.....	4190-4224	4124-4133
Fonction acide.....	Faible	Plus forte
OH étherifiables (pour formule en C ⁶).....	3	3

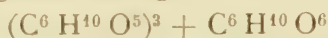
En somme, la cellulose du coton serait un alcool triatomique (pour la formule en C⁶); les oxycelluloses seraient des alcools triatomiques de moindre condensation ayant, en outre, des fonctions aldéhydiques et acides.

Les oxycelluloses (celluloses plus ou moins oxydées) seraient formées de n groupes cellulosiques C⁶H¹⁰O⁵ (la formule développée de M. Léo Vignon a été donnée à la page 12), associés, au groupement suivant caractéristique de l'oxycellulose :

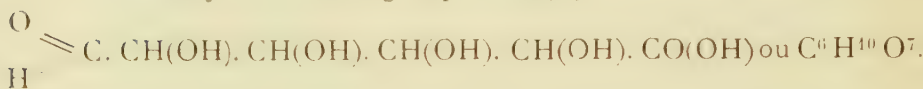


(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXVII, p. 872.

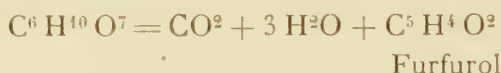
aldéhyde, alcool, lactone. Pour l'oxycellulose préparée par M. Léo Vignon, n est égal à 3 et, alors, on a :



Par hydratation, le groupement (A) donnerait l'acide :



cet acide, enfin, engendrerait du furfurol, par la réaction :



Furfurol

MM. Léo Vignon et F. Gerin ont étudié de la même façon que pour la cellulose, les dérivés acétylés de l'oxycellulose en se servant du mélange $(CH^3 CO)^2 O$ et $ZnCl^2 (1)$. Le produit obtenu avec l'oxycellulose est à peu près identique à celui de la cellulose.

On peut admettre, en somme, que la cellulose et l'oxycellulose donnent un dérivé tétraacétylé.

Mais, le dérivé de l'oxycellulose ayant conservé ses fonctions aldéhydiques, l'hypothèse attribuant à la cellulose une fonction alcoolique primaire — $CH^2 OH$ — et trois fonctions alcooliques secondaires — $(CH. OH^3)$ n'est pas justifiée.

Le coton absorbe la phénylhydrazine (2). Pour préciser, cette action, qui se rattache à la constitution chimique de la cellulose, M. Léo Vignon (3) a fait des expériences

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXXI, p. 588.

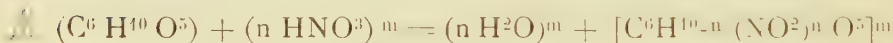
(2) Léo Vignon, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXV, 9 août 1897.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXVIII, p. 1038.

III

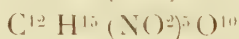
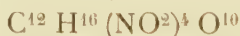
Sous l'action de l'acide azotique concentré, ou d'un mélange d'acide nitrique et sulfurique, la cellulose se transforme en une série de corps appelés d'une manière générale *nitrocelluloses*.

Les nitrocelluloses ont d'abord été envisagées comme des composés nitrés analogues à la nitrobenzine ou à la nitronaphtaline. Une étude plus approfondie des réactions des nitrocelluloses a conduit à les faire considérer comme des éthers nitriques de la cellulose fonctionnant comme alcool. Le sens de la réaction peut être représenté par l'équation :

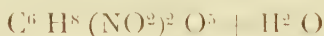


Le degré de substitution dépend du mode de préparation et des conditions de l'expérience, et rend nettement compte des différences observées entre les diverses nitrocelluloses.

Béchamp (1) admet l'existence de trois composés définis, et représente leur composition par les formules :



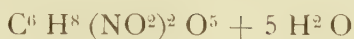
Blondeau (2) croit qu'on a d'abord le coton diazotique



(1) *Ann. de Chim. et de Phys.* t. XXXVII, p. 207 ; t. XLVI, p. 388.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LVIII p. 1011.

qui se change, au sein du liquide acide, en xyloïdine soluble en fixant de l'eau :



Par une action plus prolongée de l'acide nitrique fumant, on arrive au terme ultime de nitrification, à la cellulose trinitrée :



Hadow (1) distingue les trois pyroxylines suivantes :

1. Cellulose trinitrique ou trinitrocellulose, $\text{C}^6 \text{H}^7 (\text{NO}^2)^3 \text{O}^5$ ou $\text{C}^{18} \text{H}^{21} (\text{NO}^2)^9 \text{O}^{15}$. Se forme en immergeant plusieurs fois le coton cardé dans des mélanges composés de 2 molécules d'acide azotique fumant, de 2 molécules d'acide sulfurique à 66° B. et de 3 molécules d'eau. Ce produit ne se dissout pas dans un mélange d'alcool et d'éther ; il est soluble dans l'acétate d'éthyle.

2. $\text{C}^{18} \text{H}^{22} (\text{NO}^2)^8 \text{O}^{15}$ prend naissance lorsque le mélange précédent contient une demi-molécule d'eau de plus. Il est soluble dans un mélange d'alcool et d'éther, insoluble dans l'acide acétique cristallisable.

3. $\text{C}^{18} \text{H}^{23} (\text{NO}^2)^7 \text{O}^{15}$ (xyloïdine de Gladstone). Se forme si le premier mélange renferme 1 molécule d'eau de plus. Il est soluble dans l'éther et dans l'acide acétique cristallisable.

Eder (2) en partant de $\text{C}^{12} \text{H}^{20} \text{O}^{10}$ prépare une cellulose hexanitrée (correspondant à la trinitrocellulose), des produits penta et tetranitrés (dinitrocellulose de Hadow)

(1) *Chem. Soc. quart. Journ.* t. VII, p. 201.

(2) *Berl. Ber.* t. XIII, p. 169.

et enfin des celluloses tri et dinitrées (correspondant à la mononitrocellulose).

Il partage les corps nitrés ainsi obtenus en :

1^o Hexanitrocellulose, insoluble dans l'éther et dans l'alcool : fulmicoton ;

2^o Penta jusqu'à dinitrocellulose, solubles dans l'alcool-éther en donnant naissance aux collodions.

M. Vieille (1), en prenant pour la molécule de la cellulose la formule $C^{24}H^{40}O^{20}$, donne comme formule générale de nitrification $C^{24}H^{40-n}(NO^2)^nO^{20}$. Le maximum théorique de la nitrification correspond au produit pour lequel $n = 12$, c'est-à-dire $C^{24}H^{28}N^{12}O^{44}$ et qui contient 14,14 pour cent d'azote, ou qui dégage 226,27 c. c. de gaz bioxyde d'azote (NO) par gramme de substance. D'après M. Vieille, le produit de nitrification maximum renferme 13,40 pour 100 d'azote ; il correspond sensiblement à la cellulose endécanitrique ($n = 11$) représentée par la formule $C^{24}H^{29}N^{11}O^{42}$.

Les recherches théoriques de M. Vieille ont classé les différentes variétés de cellulose nitrique de la façon suivante, d'après la formule de leur composition chimique :

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1882, et *Mémorial des Poudres et Salpêtres*, t. II, p. 212.

DÉSIGNATION des NITROCELLULOSES	FORMULES	N pour 100	NO pour 1 gr. en c. c.	AUTRES DÉNOMINATIONS
1. Dodécanitrocellulose	$C^{24}H^{28}O^8(NO^3)^{12}$	14.14	226.27	{ Trinitrocelluloses, coton- poudre, fulmi-coton, cel- luloses trinitrées, nitro- cellulose insoluble.
2. Endécانيتروcellulose	$C^{24}H^{29}O^9(NO^3)^{11}$	13.47	215.17	
3. Décانيتروcellulose	$C^{24}H^{30}O^{10}(NO^3)^{10}$	12.75	203.35	
4. Ennéanitrocellulose	$C^{24}H^{31}O^{11}(NO^3)^9$	11.96	190.75	{ Dinitrocellulose collodions, pyroxyline, celluloses bi- nitrées.
5. Octonitrocellulose	$C^{24}H^{32}O^{12}(NO^3)^8$	11.11	177.19	
6. Heptanitrocellulose	$C^{24}H^{33}O^{13}(NO^3)^7$	10.18	162.36	{ Mononitrocelluloses, co- tons friables, celluloses mononitrées.
7. Hexanitrocellulose.	$C^{24}H^{34}O^{14}(NO^3)^6$	9.15	145.93	
8. Pentanitrocellulose.	$C^{24}H^{35}O^{15}(NO^3)^5$	8.02	127.91	
9. Tétranitrocellulose	$C^{24}H^{36}O^{16}(NO^3)^4$	6.76	107.81	

La cellulose trinitrée ne se distingue guère, par son aspect, du coton ordinaire; son toucher est un peu plus rude. Elle devient très électrique par le frottement (1).

Le coton-poudre est insoluble dans l'alcool et l'éther, mais il se dissout dans l'acétone et l'éther acétique.

Les fibres de coton-poudre, vues au microscope et éclairées par la lumière polarisée, offrent peu d'éclat et très rarement un jeu de couleurs, tandis que le coton ordinaire paraît brillant et présente un très beau jeu de couleurs, même avec une lumière très faible (2).

L'activité optique de la cellulose a été étudiée par Béchamp et Levallois, qui ont énoncé des résultats contradictoires (3). Après avoir examiné des solutions de cellulose dans la liqueur de Schweitzer, Levallois a conclu que la cellulose était lévogyre, tandis que Béchamp l'a déclarée inactive.

M. Léo Vignon (4) reprend l'étude de cette question; ses expériences ont porté sur l'activité optique des dérivés nitrés de la cellulose et sur la thiocellulose.

Il opérait dans des conditions telles que la cellulose nitrée obtenue était parfaitement soluble et donnait des solutions facilement observables.

Il employait une cellulose binitrée (pour la formule en C⁶), produit soluble dans le mélange éthéro-alcoolique

(1) Gaiffe, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXIV, p. 88.

(2) Kindt, *Poggend. And.*, t. LXX, p. 168.

(3) *Bull. Soc. Chim. de Paris*, nouvelle série, 1885, t. XLIII, p. 83, 611 et 613.

(4) *Bull. Soc. Chim. de Paris*, 3^e série, t. XXXI-XXXII, n° 3, 5 février 1904.

(volumes égaux d'alcool éthylique à 93° et d'éther à 65°) et dans l'acétone en proportions suivantes :

Solubilité dans l'acétone, 4,5 en poids pour 100 de dissolvant.

Solubilité dans le mélange éther-alcool, 1,6 en volume.

Les solutions étant un peu troubles, il les traite après par une solution de persulfate d'ammoniaque, dans l'eau distillée avec l'acide sulfurique.

Examinées au polarimètre elles donnent, en appliquant la formule : $[\alpha]_j = \frac{V\alpha_j}{lp}$, les résultats suivants :

a Solution dans l'alcool-éther :

$\alpha_j = 0,635$; $l = 2,2$; $v = 22$ c.c. ; $p = 0,328$; $[\alpha]_j = 19^{\circ} 3$

b Solution dans l'acétone :

$\alpha_j = 1,625$; $l = 2$; $v = 20$ c.c. ; $p = 0,769$; $[\alpha]_j = 21^{\circ} 1$

Il brûle vivement à l'approche du feu sans laisser de résidu. Chauffé en vase clos, il fait explosion. D'après le baron de Ebner, le coton-poudre détonne à 136°, s'il retient un peu d'alcali, la température de décomposition brusque s'élève plus haut (180° à 185°). Il est assez stable sous l'action du choc. A l'état comprimé, il détonne avec violence par l'explosion d'une capsule de fulminate de mercure et on l'emploie comme explosif. Les produits de décomposition sont uniquement des produits gazeux. Le fulmicoton ne renferme pas assez d'oxygène pour transformer tout le carbone en anhydride carbonique et tout l'hydrogène en eau. Les produits de décomposition sous pression sont : CO^2 , CO , H^2O , H^2 et N^2 .

Dans les conditions ordinaires d'explosion, Ber-

thelot (1) admet pour la décomposition les formules suivantes :



et ainsi de suite.

Dans ses recherches de 1883, M. Vieille (2) avait employé deux méthodes de nitrification. Dans l'une il faisait usage de mélanges ne contenant absolument que de l'acide nitrique et de l'eau. Dans l'autre, il ajoutait à ces deux corps des proportions variables d'acide sulfurique. Ces recherches sont résumées dans le tableau suivant(3):

Numéros des Expériences	Proportions des Composants			Taux d'azote du Produit obtenu	OBSERVATIONS
	Acide Sulfurique	Acide Nitrique	Eau H ² O		
1	100	13.1	21.7	195.9	<i>Les solubilités n'ont pas été déterminées</i>
2	»	15.5	24.3	190.1	
3	»	19.5	28.2	184.6	
4	»	22.9	31.7	185.5	
5	»	26.0	34.8	182.3	
6	»	27.8	36.5	164.0	
7	»	30.0	38.6	166.7	
8	»	32.4	41.4	166.0	
9	»	35.4	44.1	141.2	
10	»	39.0	47.6	143.5	
11	»	41.0	49.8	133.2	
12	»	43.3	51.9	132.7	

(1) *Force des matières explosive*, t. II., p. 294.

(2) *Mémorial des Poudres et Salpêtre*, t. II, p. 212.

(3) *Mémorial des Poudres et Salpêtres*, t. VIII, p. 115.

M. Bruley (1) reprend les recherches de M. Vieille, en faisant plusieurs séries d'expériences. La matière première employée était la ouate hydrophile chimiquement pure, dont on se sert en pharmacie, ou des déchets de coton employés dans la fabrication courante du fulmicoton. Les mélanges acides étaient préparés en partant directement des trois éléments principaux : H^2SO^4 , HNO^3 et H^2O .

Ses recherches, entreprises à la poudrerie d'Angoulême, avaient pour but de déterminer pratiquement les mélanges acides permettant d'obtenir un produit choisi dans la série de ceux qui viennent d'être vus plus haut.

M. Léo Vignon (2) soumet à la nitratisation la cellulose pure du coton, l'hydrocellulose et l'oxycellulose qui en dérivent. La nitration a été poussée à son maximum, afin de rechercher si le nombre des hydroxyles éthérifiables de la cellulose avait subi une modification par la transformation de cette substance en hydro et oxycellulose.

Ces produits nitrés présentent les caractères suivants :

Ils sont inflammables; conservés à l'air, l'hydrocellulose nitrée jaunit et s'altère. Il en est de même de l'oxycellulose nitrée, qui s'altère cependant avec plus de lenteur, tandis que la nitrocellulose se montre stable.

L'action du réactif de Schiff (fuchsine, acide sulfureux) montre que la cellulose et l'hydrocellulose nitrées ont des propriétés aldéhydiques faibles; celles de l'oxycellu-

(1) *Mémorial des poudres et salpêtres*, t. VIII, p. 111.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXVI, p. 1658.

lose nitrée sont plus accentuées, mais elles ne semblent pas avoir augmenté par la nitratisation.

La cellulose et l'hydrocellulose nitrées réduisent énergiquement à l'ébullition *la liqueur cupro-potassique*; les propriétés réductrices de l'oxycellulose nitrée sont plus accentuées et se manifestent avant l'ébullition.

La solution de potasse à 35°B, attaque inégalement les produits nitrés.

La cellulose nitrée est attaquée seulement au bout de quelques heures; elle se dissout au jaune clair.

L'hydrocellulose nitrée est attaquée plus rapidement (une heure), mais dans les mêmes conditions que le produit précédent.

L'oxycellulose nitrée donne, au bout de quelques minutes, une solution analogue à celle de la nitrohydrocellulose, puis la masse se dissout complètement, avec faible dégagement gazeux, brunissement rapide, tandis que la température s'élève jusqu'à vers 60°.

Les trois produits nitrés, distillés avec de l'acide chlorhydrique de densité 1,06, laissent dégager de grandes quantités de vapeurs nitreuses; le distillatum recueilli, neutralisé, puis acidulé par l'acide acétique, se trouble par la phénylhydrazine et accuse la formation du furfural en très petites quantités pour la cellulose et l'hydrocellulose, en quantité plus grandes pour la nitrooxycellulose.

On peut conclure de ses expériences que la cellulose, dans sa transformation en hydro et en oxycellulose, n'a pas éprouvé de changements très considérables dans la structure élémentaire de son type chimique initial. Elle n'a subi, pour ainsi dire, que des modifications partielles.

En poursuivant ses travaux (1) M. Léo Vignon démontre :

1^o Que les celluloses et oxycelluloses nitrées réduisent énergiquement la liqueur cupro-potassique :

2^o Que leur pouvoir réducteur est indépendant du degré de nitration de la cellulose ou de l'oxycellulose ;

3^o Que le pouvoir réducteur est à peu près le même pour la cellulose nitrée et l'oxycellulose nitrée ;

4^o Enfin, que le pouvoir réducteur, sensiblement constant, quelle que soit la nitrocellulose ou la nitro-oxycellulose considérée, est environ le 1/5 de celui du sucre interverti.

Pour interpréter ces résultats, il faut, en outre, se reporter aux propriétés de l'oxycellulose (2), qui réduit très énergiquement la liqueur cupro-potassique, tandis que la cellulose et l'hydrocellulose sont privées de pouvoir réducteur.

Etant données les conditions de formation de l'oxycellulose, on doit admettre que, lorsqu'on fait agir l'acide nitrique sur la cellulose, il y a formation d'oxycellulose en même temps que la nitration s'effectue. Le produit que l'on obtient, pour une nitration totale ou partielle, n'est pas de la *nitrocellulose*, mais de la *nitro-oxycellulose*.

M. Vignon (3) reprend l'étude de la réduction de ces

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXXI, p. 509.

(2) Léo Vignon, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* t. CXXV, p. 448.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXXI, p. 530.

composés et recherché comment se comportent, sous l'influence des divers réducteurs, les groupes NO^3 et le groupe aldéhydique des dérivés oxycellulosiques.

En résumé, il démontre :

1° Que les celluloses nitrées réduites par FeCl^2 sont transformées en oxycelluloses ;

2° Que les celluloses nitrées traitées par le sulfure d'ammonium donnent de la cellulose ou de l'hydrocellulose ne possédant pas de pouvoir réducteur.

Cette différence d'action peut s'expliquer par ce fait que, dans le premier cas, la réduction s'effectue en milieu acide, en donnant des produits de réaction oxydants (Fe^2Cl^6 , NO^2), tandis que, avec le sulfure d'ammonium, on opère en milieu alcalin, les produits de réaction $[(\text{NH}^4)^2 \text{SO}^4, \text{NH}^4 \text{NO}^3]$ étant dénués de propriétés oxydantes.

Ces résultats confirment les conclusions établies précédemment, à savoir que les celluloses nitrées doivent être envisagées comme des dérivés de l'oxycellulose.

Les résultats de M. Léo Vignon, en ce qui concerne les propriétés réductrices que possèdent les nitro-cellulosés, ont été confirmés par G. Lunge et Bebie (1).

La comparaison des résultats montre que la cellulose ne peut être assimilée, au point de vue de la nitration, aux alcools tels que la mannité. Si l'on traite, en effet, la mannite nitrée (Léo Vignon et F. Gerin) (2) par le chlo-

(1) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1901, Heft, 10, et par B. Tollens, *Berichte*, 1901, p. 215.

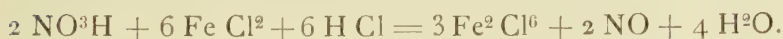
(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXXIII, p. 212.

rure ferreux, on régénère de la mannite ; dans les mêmes conditions, les celluloses nitrées fournissent de l'oxycellulose.

M. Léo Vignon (1) soumet à la nitration de la cellulose, en employant le procédé indiqué par Lunge (mélange-acide : 63g, 35 SO^4H^2 — 25g, 31 NO^3H — 11g, 34 H^2O), et d'après la méthode qu'il a indiquée (1)(mélange acide : 3 parties NO^3H , $d = 1.50$, 1 partie SO^4H^2 , $d = 1,84$).

Les deux nitrocelluloses ainsi obtenues ont été traitées par le chlorure ferreux ; on obtient un résidu ayant conservé l'aspect du coton et qui réduit, dans les deux cas, la liqueur cupro-potassique. On a vérifié qu'il ne contenait plus d'azote : il est donc constitué par de l'oxycellulose.

Pour éviter l'objection qu'on pourrait faire que cette oxycellulose ne préexistait pas dans le produit nitré soumis à l'action du chlorure ferreux, qu'elle s'est formée, soit par l'action oxydante du gaz NO , soit par l'action du chlorure ferrique, résultant de l'action du chlorure ferreux sur la nitrocellulose suivant l'équation :



M. Vignon a effectué les deux expériences suivantes :

1^o Du coton purifié a été traité par Fe Cl^2 — saturé, contenant H Cl —, et HNO^3 à 36^o B., à l'ébullition pendant

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXXVI, p. 818.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXVI, p. 1658.

5 minutes. On constate un dégagement abondant de vapeurs nitreuses, Fe Cl^2 se transforme en $\text{Fe}^2 \text{Cl}^6$, et le coton retiré et lavé ne présentait aucun [pouvoir réducteur.

2° Du coton a été mélangé à froid avec $\text{NO}^3 \text{H}$ à 36° B. puis on a additionné Fe Cl^2 — H Cl et porté à l'ébullition.

Le coton lavé ne présentait aucun pouvoir réducteur.

En résumé, les nitrocelluloses réduites en liqueur acide par le chlorure ferreux, donnent de l'oxycellulose.

A ce point de vue, la cellulose se différencie nettement des autres alcools polyatomiques que MM. Léo Vignon et F. Gerin ont étudiés au point de vue de la nitration (1).

Pour compléter ses travaux M. Léo Vignon (2) a analysé de nombreux échantillons d'oxycellulose. La composition centésimale pour le produit séché à 110°, cendres déduites, était en moyenne :

C. . . . 43,40; H. . . . 5,90; O. . . . 50,70.

L'analyse montre que le produit obtenu a conservé sensiblement la même composition qui correspond à la formule :



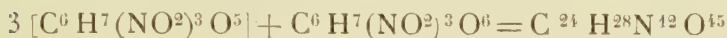
Il prépare ensuite de la nitrocellulose par le procédé Lunge et obtient, pour la composition centésimale de la matière séché à 80°, en moyenne :

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXXIII, p. 513, 540, 590 et 641.)

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* t. CXXXVI, p. 898.

C. . . . 23,89 ; H. . . . 2,44 ; O. . . . 59,73

Or, si l'on admet que cette nitrocellulose représente de l'oxycellulose trinitrée, soit :



on trouve que l'analyse et la théorie concordent avec une remarquable précision, et que :

Au maximum de nitration de la cellulose, on fixe 3 (NO³) pour une molécule en C⁶ ;

Le dérivé nitré ainsi obtenu est un dérivé oxycellulosique.

En résumé d'après les travaux cités, la nitrification de la cellulose est un phénomène que l'on peut considérer comme parfaitement connu ; plusieurs facteurs sont susceptibles de faire varier les produits obtenus, tant au point de vue de la composition que des propriétés chimiques. Ainsi, les proportions respectives et le degré de concentration des acides employés, la température et la durée de l'opération, le mode de nitrification, font varier les résultats. On trouve dans le mémoire de MM. Lunge et Weintraube (1), le résumé d'expériences faites à l'effet de déterminer l'influence de ces divers facteurs.

MM. Kisniemsky et Gavrier (2) expliquent la succession des phénomènes qui doivent accompagner la nitrification de la cellulose, de la manière suivante :

Le tissu cellulaire est immergé dans le mélange d'acides ; la réaction au début entraîne un appauvrissement

(1) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1899, p. 441.

(2) *Mémorial des Poudres et Salpêtres*, t. X. p. 70.

en acide azotique monohydraté du mélange d'acides entourant le tissu cellulaire et un accroissement de la teneur en eau de ce mélange. La diffusion des acides commence; les couches d'acides normaux, venant au contact des couches voisines constituées, d'acides affaiblis par la réaction, tendent à rétablir l'homogénéité rompue de la composition du bain, mais pendant toute la durée de la réaction, le mélange des acides qui ont travaillé doit toujours avoir un μ moindre que le μ du mélange d'acides qui constituent le bain entier.

M. Kisniemsky emploie, pour le mélange d'acides (1), les notations :



Suivant ces indications, la somme des proportions d'acides monohydratés est égale à : $(2 + a)$. Si on désigne par μ la différence entre les proportions d'acides monohydratés et la proportion d'eau, c'est-à-dire :

$$(2 + a) - b = \mu$$

μ est appelé la *caractéristique du mélange d'acides*.

On peut encore représenter la composition du mélange acide seulement par la différence des valeurs a et b et on a, dans ces conditions :

$$\mu = a - b$$

Soit le mélange :



Il devient d'après (I) :



et la caractéristique est, par conséquent :

$$\mu = 3,9 - 1,2 = + 2,7$$

(1) *Mémorial des Poudres et Salpêtres*, t. X., p. 65.

PREMIÈRE PARTIE

Vitesse de nitrification de la Cellulose et de ses dérivés Hydro et Oxy.

1. — Dans cette première partie, on a nitrifié dans les mêmes conditions de mélange acide et de température — en faisant varier seulement la durée de trempage — de la cellulose chimiquement pure de l'hydro et de l'oxycellulose; des résultats obtenus, on a déduit la vitesse de nitrification des trois corps.

2. — Les matières premières et réactifs employés:

L'*acide sulfurique* ($H^2 SO^4$), chimiquement pur, Sa densité, prise à $15^{\circ} C$, était $d = 1,8400$; sans résidu.

L'*acide nitrique* ($H N O^3$), chimiquement pur, de densité $d = 1,520$ à $15^{\circ} C$.

La *cellulose* ($C^6 H^{10} O^5$)ⁿ a été préparée d'après les prescriptions de M. Léo Vignon (1). On est parti du

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXV, p. 448.

coton absorbant (hydrophyle) des pharmaciens, qui était caractérisé par :

Matières grasses	0,57	pour 100
Résidu minéral	0,26	»

Ce coton a été traité par les quatre bains aqueux successifs, suivants :

- a. — Na^2CO^3 , 1 pour 100 ; 30 minutes à 100°C. ;
- b. — Na OH , 1 pour 100 ; 30 minutes à 100°C. ;
- c. — H Cl , 22°B. , 1 pour 100 ; 30 minutes à froid ; et,
- d. — Na^2CO^3 , 1 pour 100 ; 30 minutes à froid.

Après ces traitements, le coton a été lavé à l'eau distillée bouillante, puis à l'alcool à 93° , froid, et finalement séché à l'air. Ainsi préparée, la cellulose ne contenait plus de graisses et son résidu minéral était réduit à 0,056 pour 100.

L'*hydrocellulose* de Girard, a été préparée dans les conditions suivantes : un poids de 10 grammes de cellulose a été soumis à l'action d'un bain acide contenant 1000 c.c. de H^2O et 65 gr. de H Cl à 22°B. ; après un trempage d'une heure à l'ébullition, on a procédé au lavage. Dans l'*hydrocellulose* (cellulose hydratée) obtenue le coton avait perdu la majeure partie de sa structure.

L'*oxycellulose* a été obtenue de la manière suivante, indiquée par M. Léo Vignon (1) : dans une capsule de porcelaine installée dans une chapelle, on a placé 3000 c.c. d'eau distillée et 150 grammes de K Cl O^3 , on a fait chauffer jusque vers l'ébullition, puis on a immergé

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXV, p. 448.

dans la solution 30 grammes de cellulose pure et peu à peu (en 5 minutes), en agitant, 125 c. c. de H Cl à 22° B. La liqueur jaunit, il se dégage des composés chlorés ; on maintient la température du mélange au voisinage de l'ébullition pendant une heure. Au bout de ce temps, on décante ; le dépôt blanc pulvérulent est lavé à l'eau distillée chaude, par décantation, jusqu'à élimination complète de réaction acide ; on termine par des lavages à l'alcool et l'on sèche à air libre, sur papier filtre. On obtient ainsi une poudre blanche qui n'est autre chose que l'oxycellulose.

3. — Le mélange acide a été préparé en partant directement des trois éléments : l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'eau distillée. La composition centésimale du mélange se déduisait des poids des acides, des proportions d'eau qu'ils contenaient, ainsi que de la quantité d'eau distillée, ajoutée au mélange acide. Le mélange était conservé dans des flacons hermétiquement fermés.

4. — Pour nitrifier, on procédait de la manière suivante : 500 grammes de mélange acide étant introduits dans un flacon à large embouchure, soigneusement fermé, étaient laissés pendant quelque temps — dans un bain-marie — pour prendre la température de 25° C. — que nous avons choisi comme température de nitrification — puis, on ajoutait rapidement 5 grammes de cellulose, de l'hydrocellulose ou de l'oxycellulose et l'on agitait vivement. L'imbibition était, dans ces conditions, presque instantanée et l'on peut dire que chaque fibre de cellulose se trouvait immédiatement entourée par cent fois son poids du liquide acide.

Le flacon, après bouchage, était ensuite placé dans un

bain-marie pendant toute la durée de la réaction à la température de 25°C , qui était celle du trempage, la cellulose restant pendant tout ce temps au milieu du bain-acide.

Avant les essais, les produits obtenus étaient soumis à de nombreux lavages à l'eau distillée bouillante, pour leur enlever les dernières traces d'acidité, puis essorés et enfin séchés. Les lavages n'ayant aucune influence sur la composition chimique du produit final et, par suite, sur le taux d'azote, ont été répétés un grand nombre de fois.

Les produits étaient séchés dans une étuve à la température constante de 40°C . Un courant d'air assurait constamment l'expulsion de l'eau dégagée pendant le séchage.

5. — Pour chacun des corps ainsi obtenus nous avons déterminé le taux d'azote par la méthode Schloësing, modifiée par Schultze-Tieman et Schmidt et que nous avons décrit un peu plus loin.

Les trois tableaux suivants résument les résultats obtenus par l'analyse des échantillons, pour trois mélanges acides différents.

Nous avons employé tous les mélanges acides de M. Bruley, qu'on trouve dans le *Mémorial des Poudres et Salpêtres*, t. VIII, p. 111, et comme le phénomène est partout le même, nous avons choisi les résultats seulement pour trois mélanges, dont un est caractérisé par $\mu > 0$ et deux $\mu < 0$; quant à la condition $\mu = 0$ elle n'est pas pratiquement réalisable.

TABLEAU N° 1

Mélange acide : $H^2S O^4$	100 parties
$H NO^3$	40 —
H^2O	5 —

Caractéristique du mélange-acide :



$$\mu = + 2,4$$

Taux d'azote pour 100

	Durée de réaction	Nitrocellulose	Nitrohydrocellulose	Nitrooxycellulose
I	0 ^h 5	11.40	11.97	11.07
II ...	0 15	13.07	13.12	12.89
III ..	0 30	13.49	13.32	13.07
IV...	0 45	13.55	13.45	13.29
V....	1	13.79	13.52	13.31
VI...	3	13.58	13.42	13.18
VII..	6	13.58	13.42	13.21
VIII.	12	13.55	13.51	13.19
IX...	24	13.59	13.50	13.19
X....	36	13.55	13.40	13.17

Pour chaque durée de réaction, nous avons fait dix taux d'azote, de sorte que les résultats représentent des moyennes.

A titre de renseignement nous donnons, pour deux séries, I et V, de nitrocelluloses, les chiffres obtenus :

	Durée	Taux d'azote pour 100						Moyenne
I ...	0 ^h 5	11.35	11.53	11.46	11.62	11.40	}	11.40
		11.55	11.11	11.32	11.07	11.59		
V ...	1 ^h	13.82	13.82	13.77	13.80	13.81	}	13.79
		13.75	13.80	13.80	13.79	13.78		

Pour nous rendre mieux compte du phénomène, nous avons représenté, graphiquement, par des courbes, la marche des réactions en fonction de la durée et du taux d'azote.

La courbe N° 1 représente la nitrification de la cellulose, N° 2 de l'hydrocellulose et N° 3 de l'oxycellulose.

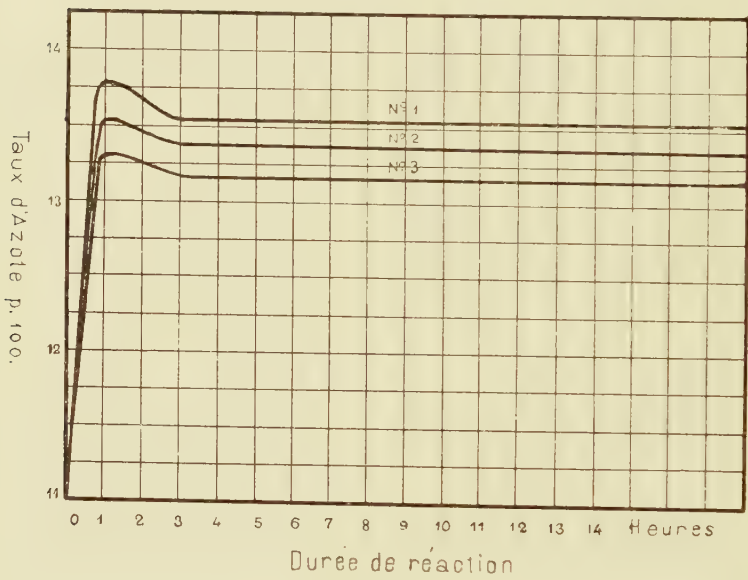
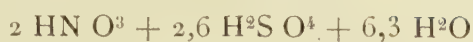


Fig. 1

TABLEAU N° 2

Mélange acide : $\text{H}^2\text{S O}^4$	100 parties
HN O^3	50 —
H^2O	44 —

Caractéristique du mélange-acide :



$$\mu = - 3,7$$

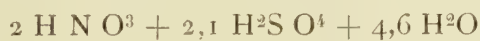
Taux d'azote pour 100

Durée de réaction		Nitrocellulose	Nitrohydrocellulose	Nitrooxyçellulose
I	0h5	7.36	7.10	7.40
II . . .	0 15	8.15	7.94	7.80
III . . .	0 30	8.47	8.33	8.15
IV . . .	0 45	9.01	9.09	8.91
V	1	9.70	9.58	9.60
VI . . .	3	10.11	10.18	9.97
VII . .	6	10.13	10.20	10.04
VIII .	12	10.10	10.14	10.01
IX . . .	24	10.15	10.19	10.02
X	36	10.12	10.14	9.98

TABLEAU N° 3

Mélange acide : H ² S O ⁴	100 parties
HN O ³	60 —
H ² O	40 —

Caractéristique du mélange acide :



$$\mu = - 2,5$$

Taux d'azote pour 100

	Durée de réaction	Nitrocellulose	Nitrohydrocellulose	Nitrooxy-cellulose
I....	0h5	7.83	7.39	7.29
II...	0 15	8.46	8.52	8.31
III...	0 30	8.92	8.81	8.64
IV...	0 45	9.15	9.01	9.07
V....	1	9.33	9.17	9.27
VI...	3	10.17	9.93	9.76
VII..	6	11.98	11.47	11.71
VIII.	12	12.20	12.01	11.98
IX...	24	12.19	12.05	12.01
X....	36	12.21	12.00	11.97

6. — La méthode Schloesing, méthode modifiée par Schultze et Tieman et considérablement améliorée par R. Schmidt, est la suivante :

L'appareil se compose d'un large tube en verre, *B*, dans l'axe duquel une éprouvette (nitromètre) graduée, *A*, est maintenue par deux bouchons de caoutchouc. L'éprouvette porte à sa partie supérieure un robinet en verre *a* réuni à un entonnoir *γ*. Ce même nitromètre plonge dans une cuve à eau *w* dont le fond, fermé par un bouchon de caoutchouc, livre passage à un tube en T relié, d'une part, à un flacon, *C*, rempli de lessive caustique (1), d'autre part à un tube gradué *c*. On ouvre le robinet *a* et la pince qu'on place en *b*, et on laisse la lessive emplir peu à peu l'éprouvette (nitromètre), le tube *c* étant maintenu fermé. Dès que l'entonnoir *γ* est à moitié

(1) La lessive de soude employée pour recueillir le gaz marque 25° à 35° B.

plein de lessive, on ferme le robinet *a* et la pince *b* et on ouvre *c*. Le tube *d* sert à amener de l'eau froide dans le manchon, *B*, eau qui s'écoule par le tube *e*.

On pèse 350 à 375 milligrammes de nitrocellulose dans un flacon bouché et taré; le coton nitré est introduit dans le ballon *f* et le flacon est lavé avec 25 c. c. d'eau. Le ballon est bouché par un bouchon à deux trous qui donne passage à deux tubes de verre; l'un d'eux est réuni au vase *r*, l'autre plonge dans la cuve *m* pleine de lessive de soude.

On fait bouillir l'eau du ballon qui chasse complètement l'air qu'il contient, on ouvre, et on ferme simultanément, pendant l'opération, les pinces placées en *g* et *h*. Lorsque l'air est complètement chassé, on ferme *g* et *h* et on cesse de chauffer. Le vase *r* est alors garni de 25 c. c. d'une solution concentrée de chlorure ferreux (1) et 10 à 15 c. c. d'acide chlorhydrique concentré. On aspire ce mélange dans le ballon *f* en ouvrant la pince *g* et on lave avec quelques centimètres cubes d'eau. On doit apporter le plus grand soin à ne faire pénétrer aucune bulle d'air dans le ballon pendant cette opération. On ferme alors la pince *g*, on place le tube *i* sous le nitromètre et on provoque le dégagement du bioxyde d'azote en chauffant. Dès que la pression existant dans le ballon est devenue supérieure à la pression atmosphérique, les tubes de caoutchouc se gonflent et, à ce mo-

(1) La liqueur de chlorure ferreux est obtenu en dissolvant des pointes de fer dans l'acide chlorhydrique concentré, le fer étant toujours en excès. Lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, on filtre la solution sur un filtre à plis et on l'acidule avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré.

ment seulement on ouvre la pince *h* et fait dégager le bioxyde d'azote dans le nitromètre. On continue à chauffer en agitant fréquemment le ballon jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de bulles de gaz à travers la colonne de soude, et jusqu'au moment où la distillation de l'acide chlorhydrique se manifeste par un bruit continu. A ce moment, on ferme la pince *h* et on ouvre la pince *g*; l'éprouvette (nitromètre) est hermétiquement fermée en la remettant dans le bouchon en caoutchouc de la cuve *m*. On la refroidit ensuite en faisant circuler de l'eau froide dans le gros cylindre en verre jusqu'à ce que l'eau sorte avec la même température qu'elle est entrée. L'observation du thermomètre placé dans le tube *e* et d'un autre thermomètre placé en *a* permet de s'assurer aisément que ce résultat est atteint, On amène la soude à occuper le même niveau dans l'éprouvette et dans le tube gradué *c* en élevant ou abaissant ce dernier.

On peut alors lire, à 1/10 de centimètre cube près, le volume du bioxyde d'azote contenu dans la nitrocellulose essayée. La soude restant dans la cuve *m* est siphonnée par le tube en caoutchouc et recueillie dans un récipient placé sous la table.

7. — Dans l'appareil et le mode opératoire que nous venons de décrire d'après l'ouvrage de Guttman, *Industrie der Explosivstoffe*, nous avons apporté quelques petites modifications :

1° Le ballon dans lequel se passe la réaction était à court col ; or, pendant l'opération, les soubresauts, provoqués par l'ébullition, jetaient quelquefois des fibres de nitrocellulose sur le bouchon de caoutchouc adapté à la partie supérieure, fibres qu'on ne pouvait plus ramener dans le

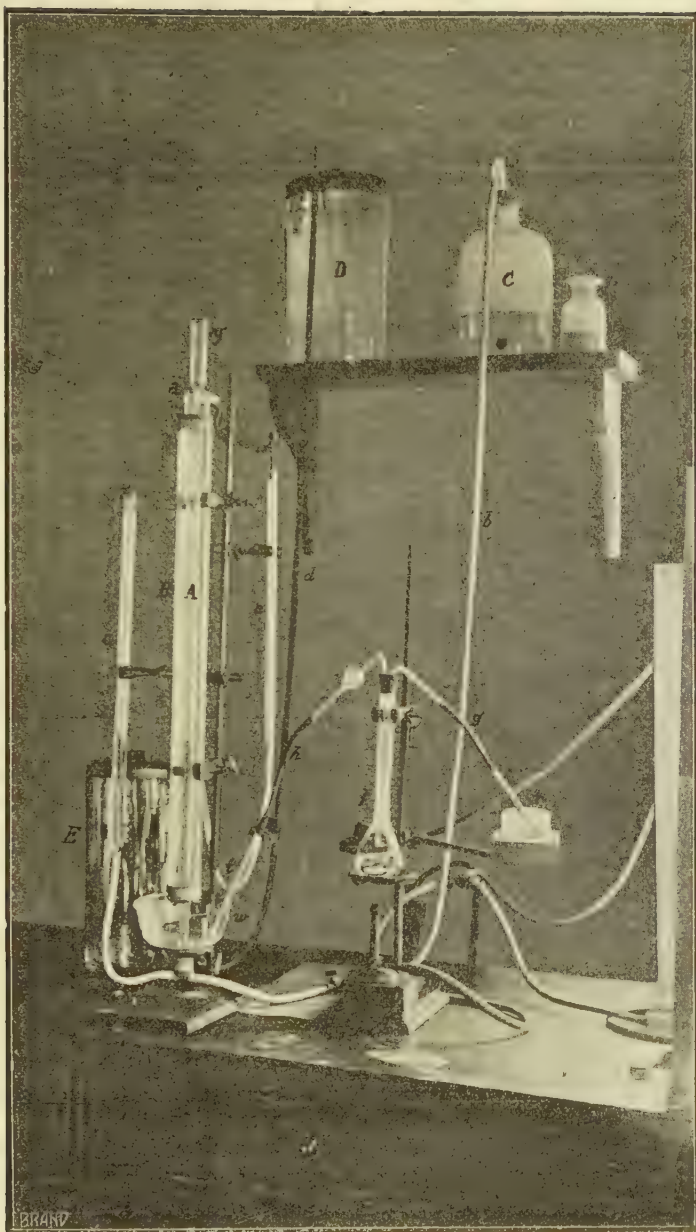


Fig. 2

ballon et qui faussaient, par conséquent, les résultats. Nous avons remédié à ce petit inconvénient en employant des Kjeldahl à long col, d'une capacité de 200 cc., comme on peut le constater dans la figure 2, ci-jointe, p. 51.

2° Après avoir introduit les réactifs en *f*, il faut attendre que la pression s'établisse dans le ballon pour ouvrir la pince placée en *h*. Cette pince, dans la pratique, on l'enlève avant que la pression soit établie et on se sert des doigts pour serrer le tube. De temps en temps on ouvre doucement pour voir si la pression est suffisante en *f*. Si elle n'est pas assez grande pour vaincre la pression atmosphérique, la lessive se précipite par *i* vers *f* et, si on ne fait pas attention, elle peut même se précipiter dans le ballon. Nous avons obvié à l'inconvénient en adaptant au tube abducteur — entre le tube en caoutchouc *h* et le ballon *f* — une boule de sûreté qu'on peut voir sur sur la même figure.

3° La fin de la réaction est annoncée par le bruit que fait l'acide chlorhydrique qui commence à distiller. En essayant de voir ce qu'il arrive quand on répète — dans les mêmes conditions — les réactifs, nous avons obtenu un nouveau dégagement, quantité minime — relativement au premier dégagement — c'est vrai, mais qui a une influence assez sensible sur le résultat. Une troisième répétition n'amène plus aucun dégagement, la réaction est donc tout à fait finie.

Nous croyons que les dernières traces de nitrocellulose, pour se décomposer, opposent une résistance assez grande aux réactifs déjà vieux — résistance qui est vaincue par les nouveaux réactifs qui entrent en jeu.

Prenons un exemple pratique : *Dosage n° 183.*

Poids de la nitrocellulose sèche..... $p = 0,3671$ gr.

Volume du gaz bioxyde recueilli..... $v = 87^{\text{cc}} 3$

Température du gaz..... $t = 25^{\circ}$ C.

Pression (baromètre)..... $B = 761$ mm.

Coefficient de réduction (NO en N) pour

t° et B..... $c = 0,55851$ (1)

(1) Le coefficient c représente le poids d'azote en milligrammes par centimètre cube de bioxyde d'azote.

En effet, nous savons que, pour les gaz, on a :

$$p v = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$$

d'où :

$$v_0 = \frac{p v}{p_0 (1 + \alpha t)}$$

p est la différence entre la pression atmosphérique B et p_1 la tension de la vapeur d'eau à t° , donc :

$$v_0 = \frac{(B - p_1) v}{p_0 (1 + \alpha t)}$$

B est donné par le baromètre ; p_1 par les tables ; α représente le coefficient de variation de la pression sous volume constant ($\alpha = 0,003665$).

Si on suppose que v_0 représente le volume (à 0° et 760) du bioxyde, celui de l'azote qu'il contient sera donné par :

$$V'_0 = 0,5 V_0$$

Un litre d'azote pèse 1,256585 gr. par conséquent V'_0 pesera :

$$N = 0,5. V_0. 1,256585$$

en remplaçant V_0 par sa valeur, on a :

$$N = v \left[\frac{(B - p_1). 0,5. 1,256585}{p_0 (1 + \alpha t)} \right] = v. c$$

pour $B = 761$ mm. et $t = 25^{\circ}$ C. correspond $p_1 = 23,582$, donc :

$$C = \frac{(761 - 23,582). 0,5. 1,256585}{760 (1 + 0,003665. 25^{\circ})}$$

$$C = 0,55851$$

Si on calcule le taux d'azote on trouve : 13,28 pour 100.

En répétant les réactifs on a en un nouveau dégagement, 0,6 c.c. ; le volume total du gaz devient : $V = 87,9$ c.c. et le taux d'azote augmente à 13,37 pour 100 (1).

Tous nos dosages ont été effectués en répétant les réactifs.

8. — L'examen des expériences ci-dessus montre :

1° Que la vitesse de nitrification dépend du mélange acide.

2° Que pour les trois séries de nitrifications du tableau n° 1, on doit distinguer trois périodes :

La première, représentée par une droite, correspond à une vitesse de réaction qui va en augmentant ; cette portion du diagramme embrasse un temps qui varie avec la composition centésimale du mélange acide et montre la période pendant laquelle la nitrification passe vers son maximum.

La deuxième période, formée par la boucle, correspond au point maximum de nitrification, période pendant laquelle la vitesse de la réaction a beaucoup diminué. Elle présente, dans la partie descendante, un point d'inflexion.

Enfin, la troisième, sous forme d'une ligne droite parallèle à l'axe des durées de la réaction, correspond à une vitesse zéro.

3° Les nitrocelluloses se différencient — au point de

(1) Dans une série d'expériences, assez nombreuses, à peu près 200 dosages, nous sommes arrivés à une erreur moyenne de 0,58 pour 100.

vue de la capacité qu'elles possèdent à la nitrification — des nitrohydrocelluloses et des nitrooxycelluloses pour les mêmes bains acides.

En résumé, la vitesse de nitrification de la cellulose, hydro et oxycellulose va en augmentant, passe par un maximum, puis devient nulle.

DEUXIÈME PARTIE

Le maximum de nitrification de la cellulose.

1. — Le maximum théorique de la nitrification correspond à la cellulose dodécanitrique :



contenant 14,14 pour 100 d'azote. Ce composé, toutefois, n'a jamais été obtenu.

2. — M. Vieille (1) montre que le produit de nitrification maximum renferme 13,40 pour 100 d'azote ; il correspond sensiblement à la cellulose endécanitrique.

M. Vignon (2), en soumettant à trois nitrations successives de la cellulose, obtient un dégagement gazeux — bioxyde d'azote — de 214 c.c. par gramme, qui correspond à peu près à 13,40 pour 100 d'azote.

Eder (3), en faisant usage d'un mélange — refroidi

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1882, p. 133.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXXVI, p. 1658.

(3) *Berl. Ber.*, t. XIII, p. 176.

à 10° — de 3 volumes d'acide sulfurique ($d = 1,845$) concentré, pur et de 1 volume d'acide nitrique ($d = 1,500$), obtient un produit dont le taux d'azote varie entre 13,74 et 13,91 pour 100.

Sir Henry Roscoe, appelé comme expert au cours du procès en contrefaçon de brevet intenté au gouvernement anglais relativement à la cordite, déclare avoir pu obtenir 13,70 pour 100 d'azote.

Le professeur Hoitsema, de Breda, a atteint des teneurs s'élevant à 13,80, 13,90 et même 14,00 pour 100 d'azote (1).

MM. Lunge et Weintraub sont arrivés à 13,87 pour 100 (2). Ces expérimentateurs avaient remplacé l'acide sulfurique par l'anhydride phosphorique, comme agent de deshydratation. Les résultats obtenus par eux au moyen du mélange sulfo-nitrique (1 : 4) sont analogues à ceux qui avaient été signalés par M. Vieille.

Mentionnons les recherches de M. Warren, qui affirme avoir préparé un composé dont le degré de nitrification fût supérieur au maximum théorique ci-dessus indiqué.

Cette substance, décrite par M. Warren (3), a été obtenue en partant de la dinitrocellulose, ou pyroxyline soluble ordinaire, que l'on nitrifie au moyen du mélange, à parties égales, d'acide nitrique ($d = 1,5$) et d'acide sulfurique concentré.

Le trinitrocellulose ainsi préparée est traitée par un

(1) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, p. 173.

(2) *Zeitschrift f. angew. Chemie*, 1899, p. 441.

(3) *Chemical News*, t. LXXXV, p. 239.

mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide phosphorique anhydre. Après lavage et dessication on obtient une masse solide, cassante, susceptible d'être broyée, et à laquelle M. Warren a donné le nom de tétranitrocellulose.

Elle détonne au simple choc, ce qui la différencie des autres catégories de nitrocelluloses.

Si on la fait digérer dans une solution concentrée de chlorate de potasse, elle devient plus cassante et plus facile à broyer. Elle semble donc toute désignée comme agent de percussion.

Soumise à la distillation, en présence de potasse caustique humide, elle dégage de l'hydrogène, ainsi que de l'alcool méthylique en quantité notable (1).

M. Léo Vignon (2) prépare la nitrocellulose de Lunge, en employant, comme mélange nitrant, pour 1 gramme de coton : 63,35 de H^2SO^4 ; 25,31 de HNO^3 ; 11,35 de H^2O .

On a obtenu, pour la composition centésimale de la matière séchée à 80°, en moyenné :

C... 23,89 ; H... 2,74 ; N... 14,94 ; O... 59,74.

Or, si l'on admet que cette nitrocellulose représente de l'oxycellulose trinitrée, soit :



on trouve que l'analyse et la théorie concordent.

(1) Daniel, *Dictionnaire des matières explosives*.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXXVI, p. 898.

PREMIÈRE SÉRIE D'EXPÉRIENCES

3.— Dans cette première série d'expériences, on a adopté — pour obtenir le maximum de nitrification de la cellulose — le procédé de M. Léo Vignon, qui consiste à effectuer sur le même échantillon trois nitrations successives.

Après chaque nitrification on a lavé et séché le produit obtenu, afin de ne pas diluer le mélange acide, puis, une partie a été gardée pour le dosage de l'azote et l'autre a été soumise à une nouvelle nitrification.

En employant, comme proportions, pour le mélange acide les chiffres suivants :

H^2SO^4	100 parties
HNO^3	40 »
H^2O	5 »

voici les résultats obtenus :

Première nitrification : *Dosage N° 210*

Poids de la nitrocellulose (sèche)...	$p = 0.3765$ gr.
Volume du gaz bioxyde recueilli....	$v = 89.4$ c.c.
Température du gaz	$t = 21^{\circ}C.$
Pression (baromètre)	$B = 765$ m.m.
Coefficient de réduction (NO en N).	$c = 0.57306.$

Taux d'azote

13.60 pour 100

Deuxième nitrification : *Dosage N° 219*

$p = 0.3675$ gr.
$v = 91$ c.c.
$t = 24^{\circ}C$
$B = 755$ m.m.
$c = 0.55687.$

Taux d'azote 13.79 pour 100

Troisième nitrification : *Dosage N° 231*

$$p = 0.3717$$

$$v = 93.5 \text{ c.c.}$$

$$t = 25^{\circ}\text{C}$$

$$B = 754 \text{ m.m.}$$

$$c = 0.55321$$

Taux d'azote 13.91 pour 100

DEUXIÈME SÉRIE D'EXPÉRIENCES

4.— Dans ces expériences, on a remplacé — comme l'ont déjà fait MM. Lunge et Weintraub⁽¹⁾, l'acide sulfurique par l'anhydride phosphorique, comme agent de deshydratation.

Comme précédemment le produit a été lavé et séché. et puis successivement nitrifié trois fois; les résultats obtenus ont été :

Première nitrification : *Dosage N° 273*

$$p = 0.3736 \text{ gr.}$$

$$v = 89.3 \text{ c.c.}$$

$$c = 0.57894$$

Taux d'azote 13.84 pour 100

Deuxième nitrification : *Dosage N° 315*

$$p = 0.3635 \text{ gr.}$$

$$v = 88.5 \text{ c.c.}$$

$$c = 0.57329.$$

¹⁾ *Zeitschrift f. angew. Chemie*, 1899, p. 441.

Taux d'azote..... 13.95 pour 100

Troisième nitrification : *Dosage N° 323*

$$p = 0.3639 \text{ gr.}$$

$$v = 88.1 \text{ c.c.}$$

$$c = 0,57655$$

Taux d'azote..... 13.95 pour 100

5. — Ces essais ont été répétés plusieurs fois, sans toutefois avoir pu atteindre des taux d'azote plus élevés.

Pendant un de ces essais on a eu l'idée de mettre sur la nitrocellulose qui se trouvait dans l'étuve à sécher un papier à l'iodure de zinc, amidonné. Au bout de 10 h. il a réagi (température de l'étuve 40°C.) Ce papier bleuit en présence de faibles traces de vapeurs nitreuses. Il résultait donc, d'une manière certaine que les produits haut nitrés, c'est-à-dire ceux qui sont voisins de la limite supérieure du taux de nitrification, subissaient pendant le séchage, un commencement de décomposition, manifesté par dégagement de bioxyde qui, avec l'air de l'étuve, se transforme en vapeurs nitreuses.

Ces corps (celluloses haut nitrés) sont (1), pour ainsi dire, des édifices construits par étages successifs. Ils se forment par une série de réactions successives et plus ou moins lentes. Quand un de ces étages n'a pas été achevé, ou a été secoué par une action extérieure, il achève de se démolir jusqu'à ce que l'édifice soit, pour ainsi dire, mis de niveau. Les nitrocelluloses tendent, en effet, à prendre, plus ou moins vite, ces états d'équilibre maxi-

(1) M. Jacqué : *Zeitschrift für das Gesamte Schiess und Sprengstoffwesen*, 1906, nos 12 et 21.

mum qui correspondent à ce que M. Will a appelé : *les nitrocelluloses normales*.

Dans ces conditions, on a imaginé un nouveau système de séchage et, par conséquent, on a procédé à une troisième série d'expériences pour tâcher d'obtenir le maximum théorique de nitrification de la cellulose.

TROISIÈME SÉRIE D'EXPÉRIENCES

6. — On a procédé à une triple nitrification en se servant d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique, dans des conditions identiques à la première série d'expériences. Pour sécher le produit ainsi obtenu, on s'est servi de l'appareil représenté par la figure 3, et qu'on a imaginé pour les besoins de la cause.

L'appareil se compose essentiellement d'une étuve à double paroi ayant dans le sens de la longueur — de part à autre — des ouvertures cylindriques tapissées, sur la face libre, avec de la toile d'amiante.

Dans ces ouvertures, on place des pèse-filtres cylindriques, munis aux extrémités de tubes à dégagement, qui contiennent la nitrocellulose à sécher. Chaque pèse-filtre est mis en communication, d'un côté avec deux fioles à sécher à l'acide sulfurique et chlorure de calcium, et, de l'autre, avec une autre fiole contenant de l'eau distillée. L'étuve est chauffée à 45° C.

Le mode opératoire était — dans ces conditions — le suivant :

La nitrification faite et le produit étant soigneusement lavé, on le place dans le pèse-filtre, avec l'humidité qu'on lui a laissée après l'avoir pressé entre deux doubles de

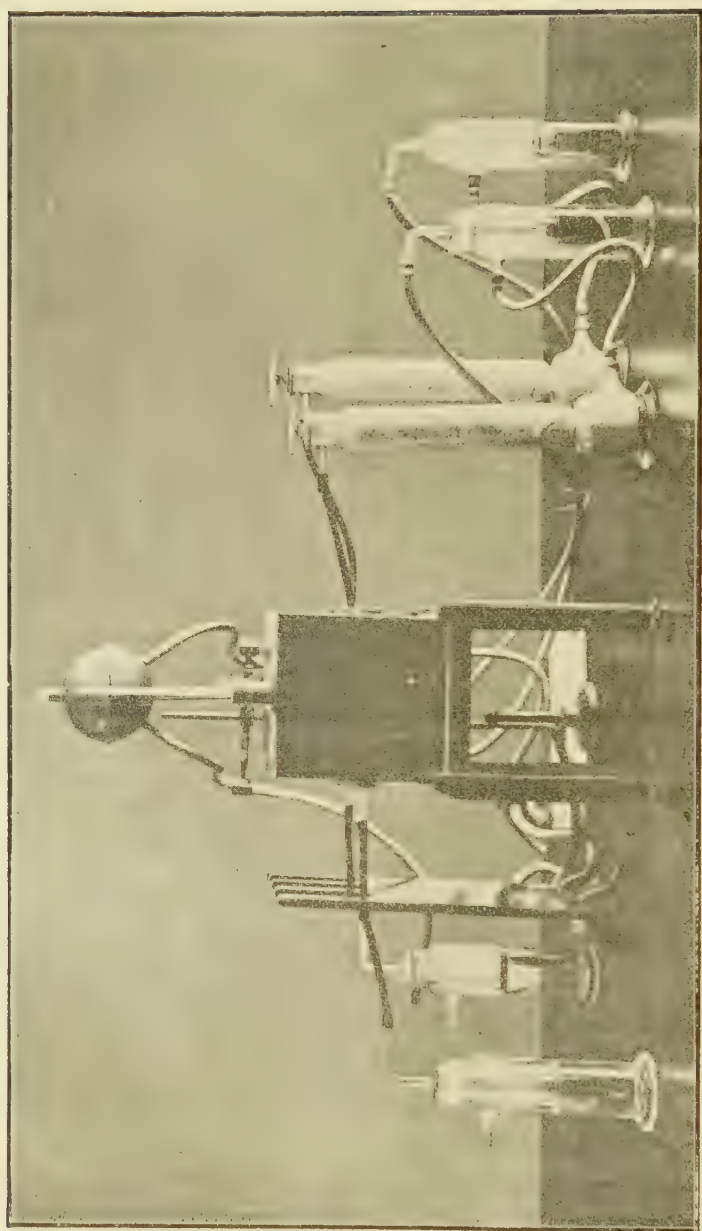


Fig. 3

papier à filtre. On tare préalablement le pèse-filtre seul, puis le système avec le produit à sécher. L'étuve étant à 30° C. on laisse passer le courant d'air qui parcourt le premier flacon à acide sulfurique, le deuxième au chlorure de calcium, puis traverse la nitrocellulose et sort ensuite en traversant le dernier flacon à l'eau distillée, flacon servant à l'absorption des vapeurs nitreuses. Après quelque temps, de chauffage à 30° C., la température est montée petit à petit à 45° C.

L'humidité retenue par la nitrocellulose s'évapore et vient se condenser dans l'appareil à absorption. Le bioxyde d'azote dégagé par la nitrocellulose — quand la décomposition commence — en présence de l'oxygène de l'air, se transforme en vapeurs nitreuses qui vont se dissoudre dans l'eau de l'appareil à absorption.

Au bout de 80 heures de chauffage l'opération est finie; on procède alors à une quadruple opération :

1° Une nouvelle tare du pèse-filtre qui donne le poids de la nitrocellulose sèche ;

2° Au lavage à l'eau de l'appareil à absorption et la dilution à 500 c. c. du liquide obtenu ;

3° Au dosage de l'azote — par le procédé déjà décrit — du produit sec ;

4° Au dosage de l'azote, dégagé sous forme de bioxyde pendant le séchage, et par la méthode de MM. Bergmann et Junk (1),

Après avoir bien agité la fiole avec les 500 c. c., on mesure 25 c. c. de liqueur, on leur ajoute un centimètre

(1) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1904, p. 982.

cube de permanganate de potassium demi-normal, puis on effectue le dosage de l'azote de la même manière que plus haut. Le bioxyde, dégagé cette fois-ci, est recueilli dans un tube gradué (nitromètre) dont la partie supérieure (10 centimètres cubes) possède un faible diamètre. On peut ainsi mesurer avec exactitude le dixième de centimètre cube.

L'addition préalable de permanganate est nécessaire pour oxyder les oxydes inférieurs de l'azote à l'état d'acide nitrique.

Le taux d'azote maximum ainsi obtenu a été de 14,07 pour 100.

Nos résultats confirment en tout ceux de M. Léo Vignon.

En effet :

M. Vignon a trouvé 13,94 d'azote pour 100 de cellulose nitrée sèche (la proportion d'eau étant déterminé sur un témoin).

M. Radulesco trouve 14,07 d'azote pour 100 de cellulose nitrée qui a été chauffée 80 heures à 30°-45°.

La différence, presque insensible, entre ces résultats, peut provenir de la très petite quantité d'eau que la cellulose nitrée garde, même après séchage.

CONCLUSIONS

I. La vitesse de nitrification, qui dépend du mélange acide, passe par trois périodes distinctes :

a) La première embrasse un temps qui varie avec la composition du mélange acide, et montre la période pendant laquelle la nitrification passe vers son maximum ;

b) La deuxième correspond au point maximum de nitrification, période pendant laquelle la vitesse de la réaction a beaucoup diminuée ;

c) Enfin, la troisième correspond à une vitesse nulle.

II. Les nitrocelluloses se différencient — au point de vue de la capacité qu'elles possèdent à la nitrification — des nitrohydrocelluloses et les nitrooxycelluloses pour les mêmes bains acides.

En résumé, la vitesse de nitrification de la cellulose et de ses dérivés hydro et oxy, va en augmentant, passe par un maximum, puis devient nulle.

III. Le taux maximum d'azote obtenu — 14,07 pour 100 — pour la cellulose nitrée correspond sensiblement à celui prévu par la théorie.

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Fabrication industrielle de
l'acide nitrique.*

Lu et accepté :

Les Membres du Jury,
Léo VIGNON,
COUTURIER
MEUNIER

Vu et approuvé :

Le Doyen,
de la Faculté des Sciences,
C. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, 4 novembre 1908.

Le Recteur,
P. JOUBIN.

